

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 2 月 3 日
Date of Application:

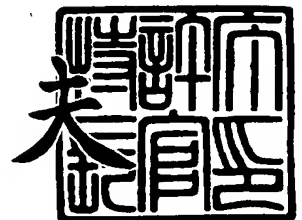
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 5 1 1 2 3
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 5 1 1 2 3]

出 願 人 富士写真フイルム株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 8 月 2 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫





【書類名】 特許願

【整理番号】 828643F257

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G11B 5/702

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県小田原市扇町 2 丁目 1 2 番 1 号 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 村山 裕一郎

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県小田原市扇町 2 丁目 1 2 番 1 号 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 橋本 博司

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100101719

【住所又は居所】 東京都港区西新橋 1 丁目 4 番 1 0 号 野口特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 野口 恭弘

【電話番号】 03-3519-7788

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 081571

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9909596

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書
【発明の名称】 磁気記録媒体
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非磁性支持体上に、放射線硬化型化合物を塗設し放射線照射により硬化させた放射線硬化層、非磁性粉末および／または磁性粉末と結合剤とを含む下層、及び強磁性微粉末と結合剤を分散した少なくとも一層の磁性層をこの順に設けた磁気記録媒体において、少なくとも磁性層の結合剤としてガラス転移温度が $100 \sim 200^{\circ}\text{C}$ の結合剤を含み、原子間力顕微鏡 (AFM) で測定される高さで $10 \sim 20 \text{ nm}$ の磁性層表面微小突起が $5 \sim 1000$ 個 / $100 \mu\text{m}^2$ であることを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項 2】 原子間力顕微鏡 (AFM) で測定される高さで $10 \sim 20 \text{ nm}$ の磁性層表面微小突起が $5 \sim 200$ 個 / $100 \mu\text{m}^2$ である請求項 1 記載の磁気記録媒体。

【請求項 3】 放射線硬化型化合物の 25°C における粘度が $1000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下である請求項 1 又は 2 記載の磁気記録媒体。

【請求項 4】 磁性層の結合剤が、ガラス転移温度 $100 \sim 200^{\circ}\text{C}$ のポリウレタン樹脂を含む請求項 1 ～ 3 いずれか 1 つに記載の磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

非磁性支持体上に非磁性粉末および／または磁性微粉末と結合剤とを分散させてなる下層の上に強磁性微粉末と結合剤とを分散させてなる少なくとも一層以上の磁性層を設けた磁気記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】

磁気記録媒体は、録音用テープ、ビデオテープあるいはフレキシブルディスクなどとして広く用いられている。磁気記録媒体は、強磁性粉末が結合剤（バインダ）中に分散された磁性層を非磁性支持体上に積層している。磁気記録媒体は、電磁変換特性、走行耐久性および走行性能などの諸特性において高いレベルにあ

ることが必要とされる。すなわち、音楽録音再生用のオーディオテープにおいては、より高度の原音再生能力が要求されている。また、ビデオテープについては、原画再生能力が優れているなど電磁変換特性が優れていることが要求されている。このような優れた電磁変換特性を有すると同時に、磁気記録媒体は良好な走行耐久性を持つことが要求されている。

【 0 0 0 3 】

しかし、強磁性微粉末を結合剤中に分散させた塗布液を支持体に塗布して得られる磁性層は強磁性微粉末の充填度が高く破断伸びが小さく脆いため下塗り層を設けずに形成された磁性層は機械的な力を加えることにより簡単に破壊され支持体から剥離することがある。そこで、支持体上に下塗り層を設けて、磁性層を支持体上に強く接着させることが行われている。

【 0 0 0 4 】

例えば、電子線などの放射線により硬化する官能基をもつ化合物、即ち放射線硬化型化合物を用いて下塗り層を形成することが知られている。

例えば、放射線硬化型化合物として 2 官能の脂肪族系化合物を用いて下塗り層を形成した磁気記録媒体が提案されている（特許文献 1 ～ 3 参照）。これらの脂肪族系化合物は硬化後の塗膜のガラス転移温度が高いもので 4 0 ℃程度であり、下塗り層を塗布した後の塗布工程で粘着故障を起こすことがあるという問題があった。また、このような平滑な磁性層を有すると磁性層表面とヘッドとの接触面が増えるために繰り返し摺動でヘッド汚れが発生しやすくなる。

【 0 0 0 5 】

磁気ヘッド汚れは電磁変換特性の劣化の原因となっている。特に、高密度記録用の機器では、磁気ヘッド回転数が上昇しており、デジタルビデオテープレコーダでは、磁気ヘッドの回転数が 9 6 0 0 回転／分と、アナログビデオテープレコーダの民生用の 1 8 0 0 回転／分、業務用の 5 0 0 0 回転／分に比べて格段に高速回転数であり、磁気記録媒体と磁気ヘッドとの摺動する速度が大きくなっている。また磁気ヘッドも薄膜ヘッド等のように小型のものが用いられており、磁気記録媒体から生じる成分による磁気ヘッド汚れの改善が求められている。

【 0 0 0 6 】

このような問題を改善する方法として、硬い結合剤を用いて磁性層の硬度を上げる方法が行われている。例えば、ガラス転移温度が 8 0℃以上のポリウレタンを結合剤として用いた磁気記録媒体（特許文献 4 参照）や、ダイマージオールをジオール成分として含むポリウレタン樹脂を結合剤として用いた磁気記録媒体（特許文献 5 参照）が提案されている。また、磁性層の結合剤として、ガラス転移温度が 8 0℃以上の芳香族系ポリエステルを用いた磁気記録媒体（特許文献 6 参照）、ガラス転移温度 8 0℃以上のポリビニルアセタール樹脂を用いた磁気記録媒体（特許文献 7 参照）、ガラス転移温度 1 0 0℃以上の結合剤を用いた磁気記録媒体が提案されている（特許文献 8 参照）。

ガラス転移温度（T_g）が高い樹脂を結合剤として使用すると、特に高温での塗膜強度が高くなり、良好な走行耐久性を得ることができる。しかし、T_gを高くするには環状構造やウレタン結合成分を増やすことが行われているが、環状構造やウレタン結合成分を増やすと、溶剤溶解性が低下するため十分な分散性が得られず、塗膜平滑性が低下するという問題があった。

【 0 0 0 7 】

【特許文献 1】

特開昭 6 0 - 1 3 3 5 2 9 号公報

【特許文献 2】

特開昭 6 0 - 1 3 3 5 3 0 号公報

【特許文献 3】

特開平 5 - 5 7 6 4 7 号公報

【特許文献 4】

特開 2 0 0 1 - 1 3 1 2 5 8 号公報

【特許文献 5】

特開平 1 1 - 9 6 5 3 9 号公報

【特許文献 6】

特開 2 0 0 1 - 6 1 4 6 号公報

【特許文献 7】

特開 2 0 0 1 - 1 3 4 9 2 0 号公報

【特許文献 8】

特開 2 0 0 2 - 2 5 0 3 5 号公報

【0 0 0 8】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、走行耐久性、塗膜平滑性、電磁変換特性および長期保存性に優れた磁気記録媒体を提供することである。

【0 0 0 9】

【課題を解決するための手段】

本発明の目的は以下の（１）～（４）によって解決された。

（１）非磁性支持体上に、放射線硬化型化合物を塗設し放射線照射により硬化させた放射線硬化層、非磁性粉末および／または磁性粉末と結合剤とを含む下層、及び強磁性微粉末と結合剤を分散した少なくとも一層の磁性層をこの順に設けた磁気記録媒体において、少なくとも磁性層の結合剤としてガラス転移温度が 1 0 0 ～ 2 0 0 ℃の結合剤を含み、原子間力顕微鏡（A F M）で測定される高さで 1 0 ～ 2 0 n m の磁性層表面微小突起が 5 ～ 1 0 0 0 個／1 0 0 μ m²であることを特徴とする磁気記録媒体、

（２）原子間力顕微鏡（A F M）で測定される高さで 1 0 ～ 2 0 n m の磁性層表面微小突起が 5 ～ 2 0 0 個／1 0 0 μ m²である（１）記載の磁気記録媒体、

（３）放射線硬化型化合物の 2 5 ℃における粘度が 1 0 0 0 m P a ・ s e c 以下である（１）又は（２）記載の磁気記録媒体、

（４）磁性層の結合剤が、ガラス転移温度 1 0 0 ～ 2 0 0 ℃のポリウレタン樹脂を含む（１）～（３）いずれか 1 つに記載の磁気記録媒体。

【0 0 1 0】

本発明は非磁性支持体上に放射線硬化型化合物を塗設し放射線照射により硬化させたのち、下層および磁性層を設けることで、非磁性支持体表面の突起を埋めることができ、特に電磁変換特性への影響が大きいとされる支持体の突起に由来する下層、磁性層の微小な突起を減少させることができ、極めて平滑で、優れた電磁変換特性を有する磁気記録媒体が得られる。この作用は、放射線硬化型化合物の粘度が 2 5 ℃で 1 0 0 0 m P a ・ s e c 以下といった比較的 low 粘度であるた

めに、塗設したときのレベリング性に優れ、支持体表面の突起を埋める効果が大きくなるためと考えられる。また、放射線照射により硬化しているために下層を塗布した際に下層溶剤での放射線硬化層の膨潤が抑制できることによる平滑化の効果もあると考えられる。

また、ガラス転移温度が100℃～200℃といった従来の結合剤に比べてガラス転移温度の高い結合剤を用いることで繰り返し摺動での摩擦熱による塗膜の塑性流動を抑制することができるので優れた走行耐久性を得ることができる。

さらに、放射線硬化層が支持体及び下層との密着力に優れるために、繰り返し走行による磁性層エッジの脱落などによりドロップアウトが増加しやすくなるという欠点を改良することができた。

【0011】

【発明の実施の形態】

(1) 放射線硬化層

本発明の放射線硬化層に使用する放射線硬化型化合物としては放射線官能性二重結合を有する化合物であるアクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリル酸アミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類などがあげられる。

この中でも2官能のアクリレート化合物およびメタクリレート化合物が好ましい。

【0012】

これらの放射線硬化型化合物の具体例としては、脂肪族ジオールにアクリル酸、メタクリル酸を付加させたもの例えば、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ブタンジオールジアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレートなどがあげられる。また、シクロヘキサジオールジアクリレート、シクロヘキサジオールジメタクリレート、シクロヘキサジメタノールのジアクリレート、シク

ロヘキサンジメタノールのジメタクリレート、水素化ビスフェノールAのジアクリレート、水素化ビスフェノールAのジメタクリレート、水素化ビスフェノールFのジアクリレート、水素化ビスフェノールFのジメタクリレート、トリシクロデカンジメタノールのジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールのジメタクリレート、など脂環族ジオールのアクリレート化合物、メタクリレート化合物。ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジメタクリレート、などポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリエーテルポリオールにアクリル酸或いは、メタクリル酸を付加したポリエーテルアクリレート、ポリエーテルメタクリレートを挙げることができる。

【0013】

また、公知の二塩基酸、グリコールから得られたポリエステルポリオールにアクリル酸、メタクリル酸を付加させたポリエステルアクリレート、ポリエステルメタクリレートも用いることができる。公知のポリオール、ジオールとポリイソシアネートを反応させたポリウレタンにアクリル酸、メタクリル酸を付加させたポリウレタンアクリレート、ポリウレタンメタクリレートをを用いてもよい。

ビスフェノールA、ビスフェノールF、水素化ビスフェノールA、水素化ビスフェノールFやこれらのアルキレンオキサイド付加物にアクリル酸、メタクリル酸を付加させたものやイソシアヌル酸アルキレンオキサイド変性ジアクリレート、イソシアヌル酸アルキレンオキサイド変性ジメタアクリレートなども用いることができる。

【0014】

3官能の化合物としては、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパンのアルキレンオキサイド変性トリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタ

エリスリトールトリアクリレート、イソシアヌル酸アルキレンオキサイド変性トリアクリレート、プロピオン酸ジペンタエリスリトールトリアクリレート、ヒドロシキピバルアルデヒド変性ジメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパンのアルキレンオキサイド変性トリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリトールトリメタクリレート、イソシアヌル酸アルキレンオキサイド変性トリメタクリレート、プロピオン酸ジペンタエリスリトールトリメタクリレート、ヒドロシキピバルアルデヒド変性ジメチロールプロパントリメタクリレートなどを用いることができる。

【0015】

更に4官能以上としては、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、プロピオン酸ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、フォスファゼンのアルキレンオキサイド変性ヘキサアクリレートなどの化合物を用いることができる。

【0016】

官能基数が多過ぎるかあるいは官能基濃度が高過ぎると硬化収縮が大きく、支持体との密着力が低下し好ましくない。

分子量は2000以下の比較的低分子のものが好ましい。更に好ましくは分子量1000以下である。分子量が低い方が、粘度が低くレベリングが高いので平滑性が向上する。

最も好ましいものは分子量200～600の2官能のアクリレート化合物、メタクリレート化合物である。

このような放射線硬化型化合物として、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、水素化ビスフェノールAのジアクリレート、水素化ビスフェノールAのジメタクリレート、トリシクロデカンジメタノールのジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールのジメタクリレート、5-エチル-2-(2-ヒドロキシ-1,1'-ジメチルエチル)-5-

(ヒドロキシメチル) - 1, 3-ジオキサジアカリレートなどを挙げることができる。

【0017】

これらの放射線硬化型化合物は任意の割合で混合して使用することができる。また、「低エネルギー電子線照射の応用技術（2000年（株）シーエムシー発行）」「UV・EB硬化技術（1982年（株）総合技術センター発行）」などに記載されている公知の1官能アクリレートまたはメタクリレート化合物を反応性希釈剤として併用してもよい。反応性希釈剤は放射線硬化型化合物の物性や硬化反応を調整する機能を有する。

【0018】

反応性希釈剤としては脂環式炭化水素骨格を持つアクリレート化合物が好ましい。具体的な例としては、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボニル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレートが挙げられる。

反応性希釈剤の配合量は前記の2官能以上の放射線硬化型化合物に対して10重量%～90重量%が好ましい。

【0019】

放射線硬化型化合物の25℃における粘度は、1000 mPa・sec以下が好ましい。更に好ましくは5～700 mPa・sec、最も好ましくは5～500 mPa・secである。1000 mPa・secよりも粘度が高いと十分な平滑性が得られない。

【0020】

放射線硬化層の厚みは0.1 μm～1.0 μmが好ましく、0.3～0.7 μmが更に好ましい。厚みが0.1 μm未満だと十分な平滑性が得られない。また、1.0 μmを超えると塗膜が乾燥しにくくなるので粘着故障を起こすことがある。

【0021】

非磁性支持体上に放射線硬化型化合物を塗設したあと、放射線照射により硬化させることで放射線硬化層を形成する。

本発明において使用される放射線は、電子線や紫外線を用いることができる。紫外線を使用する場合には下塗り剤に光重合開始剤を添加することが必要となる。電子線硬化の場合は重合開始剤が不要であり、透過深さも深いので好ましい。

【0022】

電子線加速器としてはスキャニング方式、ダブルスキャニング方式あるいはカーテンビーム方式が採用できるが、好ましいのは比較的安価で大出力が得られるカーテンビーム方式である。電子線特性としては、加速電圧が通常、30～1000kV、好ましくは50～300kVであり、吸収線量として通常、0.5～20Mrad、好ましくは2～10Mradである。加速電圧が30kV未満の場合はエネルギーの透過量が不足し、300kVを超えると重合に使われるエネルギーの効率が低下し経済的でない。

電子線を照射する雰囲気は窒素パージにより酸素濃度を200ppm以下にすることが好ましい。酸素濃度が高いと表面近傍の架橋、硬化反応が阻害される。

【0023】

紫外線光源としては、水銀灯が用いられる。水銀灯は20～240W/cmのランプを用い、速度0.3m/分～20m/分で使用される。基体と水銀灯との距離は一般に1～30cmであることが好ましい。

紫外線硬化に用いる光重合開始剤として光ラジカル重合開始剤が用いられる。詳細は例えば「新高分子実験学第2巻 第6章 光・放射線重合」（共立出版1995発行、高分子学会編）記載されているものを使用できる。具体例としては、アセトフェノン、ベンゾフェノン、アントラキノン、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルメチルケタール、ベンジルエチルケタール、ベンゾインイソブチルケトン、ヒドロキシジメチルフエニルケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフエニルケトン、2-2ジエトキシアセトフェノン、などがある。

【0024】

光重合開始剤の混合比率は、放射線硬化型化合物100質量部に対し通常、0.5～20質量部、好ましくは2～15質量部、さらに好ましくは3～10質量部である。

放射線硬化装置、条件などについては「UV・EB硬化技術」（（株）総合技

術センター発行)や「低エネルギー電子線照射の応用技術」(2000、(株)シーエムシー発行)などに記載されている公知のものをを用いることができる。

【0025】

(2) ガラス転移温度100～200℃の結合剤

次に、ガラス転移温度が100～200℃の結合剤について説明する。

結合剤のガラス転移温度は、100～200℃、好ましくは140～180℃、更に好ましくは150～170℃である。ガラス転移温度が100℃未満であると高温での塗膜強度が低下するので耐久性が低下する。また、200℃を超えると分散性が低下し、電磁変換特性及び耐久性が低下する。

【0026】

ガラス転移温度が100～200℃の結合剤としてはポリウレタン樹脂が好ましい。ポリウレタン樹脂のポリオール成分としてはポリエステルポリオールが好ましい。特に芳香環、シクロヘキサン環等の環構造をもつものが好ましく、ポリエステルポリオールの二塩基酸成分としてはオルソフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-カリウムスルホイソフタル酸等の環構造を有する公知のものをを用いることができる。

【0027】

ポリエステルポリオールのグリコール成分としては以下のものが用いられる。

エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール(NPG)、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、3,3-ジメチル-1,5-ペンタンジオール、2-メチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、3-メチル-3-エチル-1,5-ペンタンジオール、2-メチル-2-プロピル-1,3-プロパンジオール、3-メチル-3-プロピル-1,5-ペンタンジオール、2-メチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオール、3-メチル-3-ブチル-1,5-ペンタンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、3,3-ジエチル-1,5-ペンタンジオール、2-エチル

ー2-ブチル-1, 3-プロパンジオール、3-エチル-3-ブチル-1, 5-
ペンタンジオール、2-エチル-2-プロピル-1, 3-プロパンジオール、3-
エチル-3-プロピル-1, 5-ペンタンジオール、2, 2-ジブチル-1,
3-プロパンジオール、3, 3-ジブチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 2-
ジプロピル-1, 3-プロパンジオール、3, 3-ジプロピル-1, 5-ペン
タンジオール、2-ブチル-2-プロピル-1, 3-プロパンジオール、3-ブ
チル-3-プロピル-1, 5-ペンタンジオール、2-エチル-1, 3-プロパ
ンジオール、2-プロピル-1, 3-プロパンジオール、2-ブチル-1, 3-
プロパンジオール、3-エチル-1, 5-ペンタンジオール、3-プロピル-1
, 5-ペンタンジオール、3-ブチル-1, 5-ペンタンジオール、3-オクチ
ル-1, 5-ペンタンジオール、3-ミリスチル-1, 5-ペンタンジオール、
3-ステアリル-1, 5-ペンタンジオール、2-エチル-1, 6-ヘキサンジ
オール、2-プロピル-1, 6-ヘキサンジオール、2-ブチル-1, 6-ヘキ
サンジオール、5-エチル-1, 9-ノナンジオール、5-プロピル-1, 9-
ノナンジオール、5-ブチル-1, 9-ノナンジオール、2-メチル-2-エチ
ル-1, 3-プロパンジオール、3-メチル-3-エチル-1, 5-ペンタンジ
オール、2-メチル-2-プロピル-1, 3-プロパンジオール、3-メチル-
3-プロピル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-2-ブチル-1, 3-
プロパンジオール、3-メチル-3-ブチル-1, 5-ペンタンジオール、2,
2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、3, 3-ジエチル-1, 5-ペンタ
ンジオール、2-エチル-2-ブチル-1, 3-プロパンジオール、3-エチル
-3-ブチル-1, 5-ペンタンジオール、2-エチル-2-プロピル-1, 3-
プロパンジオール、3-エチル-3-プロピル-1, 5-ペンタンジオール、
2, 2-ジブチル-1, 3-プロパンジオール、3, 3-ジブチル-1, 5-ペ
ンタンジオール、2, 2-ジプロピル-1, 3-プロパンジオール、3, 3-ジ
プロピル-1, 5-ペンタンジオール、2-ブチル-2-プロピル-1, 3-プ
ロパンジオール、3-ブチル-3-プロピル-1, 5-ペンタンジオール、2-
エチル-1, 3-プロパンジオール、2-プロピル-1, 3-プロパンジオール
、2-ブチル-1, 3-プロパンジオール、3-エチル-1, 5-ペンタンジオリ

ール、3-プロピル-1, 5-ペンタンジオール、3-ブチル-1, 5-ペンタンジオール、3-オクチル-1, 5-ペンタンジオール、3-ミリスチル-1, 5-ペンタンジオール、3-ステアリル-1, 5-ペンタンジオール、2-エチル-1, 6-ヘキサジオール、2-プロピル-1, 6-ヘキサジオール、2-ブチル-1, 6-ヘキサジオール、5-エチル-1, 9-ノナンジオール、5-プロピル-1, 9-ノナンジオール、5-ブチル-1, 9-ノナンジオール等の脂肪族グリコール。

【0028】

ビスフェノールA、水素化ビスフェノールA、ビスフェノールS、水素化ビスフェノールS、ビスフェノールP、水素化ビスフェノールP、トリシクロデカンジメタノール、シクロヘキサンジメタノール、シクロヘキサジオール、5, 5'-(1-メチルエチリデン)-ビス-(1, 1'-ビシクロヘキシル)-2-オール、4, 4'-(1-メチルエチリデン)-ビス-2-メチルシクロヘキサノール、5, 5'-(1, 1'-シクロヘキシリデン)-ビス-(1, 1'-ビシクロヘキシル)-2-オール、5, 5'-(1, 1'-シクロヘキシルメチレン)-ビス-(1, 1'-ビシクロヘキシル)-2-オール、水添テルペンジフェノール、ジフェニルビスフェノールA、ジフェニルビスフェノールS、ジフェニルビスフェノールP、9, 9'-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-フルオレン、4, 4'-(3-メチルエチリデン)-ビス-(2-シクロヘキシル-5-メチルフェノール)、4, 4'-(3-メチルエチリデン(ビス(2-フェニル-5-メチルシクロヘキサノール))、4, 4'-(1-フェニルエチリデン)ビス(2-フェノール)、4, 4'-シクロヘキシリデンビス(2-メチルフェノール)、テルペンジフェノール等のジオールやこれらのエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド付加物等。

【0029】

水素化ビスフェノールA、ビスフェノールS、水素化ビスフェノールS、ビスフェノールP、水素化ビスフェノールP、トリシクロデカンジメタノール、シクロヘキサンジメタノール、シクロヘキサジオール、5, 5'-(1-メチルエチリデン)-ビス-(1, 1'-ビシクロヘキシル)-2-オール、4, 4'-

(1-メチルエチリデン)-ビス-2-メチルシクロヘキサノール、5, 5'- (1, 1'-シクロヘキシリデン)-ビス- (1, 1'-ビスシクロヘキシル)-2-オール、5, 5'- (1, 1'-シクロヘキルメチレン)-ビス- (1, 1'-ビスシクロヘキシル)-2-オール、水添テルペンジフェノール、ジフェニルビスフェノールA、ジフェニルビスフェノールS、ジフェニルビスフェノールP、9, 9'-ビス- (4-ヒドロキシフェニル)-フルオレン、4, 4'- (3-メチルエチリデン) ビス (2-シクロヘキシル-5-メチルフェノール)、4, 4'- (3-メチルエチリデン (ビス (2-フェニル-5-メチルシクロヘキサノール)、4, 4'- (1-フェニルエチリデン) ビス (2-フェノール)、4, 4'-シクロヘキシリデン) ビス (2-メチルフェノール)、テルペンジフェノール等のジオールやこれらのエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド付加物等。

【0030】

上記化合物の中で、水素化ビスフェノールA、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物が好ましい。

ポリウレタンの鎖延長剤成分としても前記のグリコール成分を用いることができる。鎖延長剤の分子量は200～500が好ましい。

【0031】

ポリウレタンのジイソシアネート成分としては公知のものが用いることができるが、TDI (トリレンジイソシアネート)、MDI (ジフェニルメタンジイソシアネート)、p-フェニレンジイソシアネート、o-フェニレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの環構造をもつものが好ましい。

【0032】

ポリウレタン中の環構造は5～10 mmol/gが好ましい。この範囲よりも少ないとガラス転移温度が低くなり十分な耐久性が得られない。この範囲よりも多いと溶剤への溶解性が低下するために十分な分散性が確保できない。

【0033】

ポリウレタン中のウレタン基濃度は4～6 mmol/gが好ましい。この範囲

よりも少ないとガラス転移温度が低くなることがあり十分な耐久性が得られない。この範囲よりも多いと溶剤への溶解性が低下するために十分な分散性が確保できない。

ポリウレタン樹脂中のポリオール／鎖延長剤（低分子ジオール）／ジソシアネート化合物の好ましい組成は、（0～30重量％）／（25～45重量％）／（35～60重量％）である。

【0034】

その他、用いることができる樹脂としてはニトロセルロース、酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース等のセルロース樹脂、ポリスチレン、ポリビニルアセタール等のビニル系共重合体、メチル（メタ）アクリレート、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、イソボニル（メタ）アクリレート等を共重合して得られるアクリル系樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、ポリサルフォン等が挙げられる。またこれらの樹脂を併用してもよい。

【0035】

本発明の結合剤に使用する樹脂の重量平均分子量は、3万～20万が好ましく、5万～10万がさらに好ましい。重量平均分子量が3万未満だと塗膜強度が低下し、耐久性が低下する。また、20万を超えると溶剤への溶解性が低下し、分散性が低下する。

【0036】

また、結合剤は磁性粉末および非磁性粉末の分散性を向上させるためこれらの粉体表面に吸着する官能基（極性基）を持つことが好ましい。極性基として $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ 、 $-PO_3M_2$ 、 $-COOM$ 、エポキシ基、OH基が挙げられる。ここでMは水素又はNa、K等のアルカリ金属を表す。これらの極性基の中で好ましいのは、 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ である。

樹脂中の極性基の量は $1 \times 10^{-5} \text{ eq/g} \sim 3 \times 10^{-4} \text{ eq/g}$ が好ましく、 $5 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-4} \text{ eq/g}$ がさらに好ましい。極性基が $1 \times 10^{-5} \text{ eq/g}$ 未満だと磁性体への吸着が不十分となるので分散性が低下し、 $2 \times 10^{-4} \text{ eq/g}$

／g より多いと溶剤への溶解性が低下するので分散性が低下する。

【0037】

(3) 磁性層

本発明の磁気記録媒体に使用される強磁性粉末は、コバルト含有強磁性酸化鉄又は強磁性合金粉末で S_{BET} 比表面積が $40 \sim 80 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $50 \sim 70 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが適当である。結晶子サイズは $12 \sim 25 \text{ nm}$ 、好ましくは $13 \sim 22 \text{ nm}$ であり、特に好ましくは $14 \sim 20 \text{ nm}$ であることが適当である。長軸長は $0.05 \sim 0.25 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $0.07 \sim 0.2 \mu\text{m}$ であり、特に好ましくは $0.08 \sim 0.15 \mu\text{m}$ であることが適当である。強磁性粉末としては、イットリウムを含む Fe 、 Fe-Co 、 Fe-Ni 、 Co-Ni-Fe が挙げられ、強磁性粉末中のイットリウム含有量は、鉄原子に対してイットリウム原子の比、 Y/Fe が 0.5 原子% ~ 20 原子%が好ましく、更に好ましくは、 $5 \sim 10$ 原子%であることが適当である。 0.5 原子%以上であると、強磁性粉末の高 σ_s 化が可能となり磁気特性が向上し、良好な電磁変換特性を得ることができる。 20 原子%以下であると、鉄の含有量が適当であり磁気特性が良好であり、電磁変換特性が向上する。更に、鉄 100 原子%に対して 20 原子%以下の範囲内で、アルミニウム、ケイ素、硫黄、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、銅、亜鉛、モリブデン、ロジウム、パラジウム、錫、アンチモン、ホウ素、バリウム、タンタル、タングステン、レニウム、金、鉛、リン、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、テルル、ビスマス等を含むことができる。また、強磁性金属粉末が少量の水、水酸化物または酸化物を含むものなどであってもよい。

【0038】

本発明の、コバルト、イットリウムを導入した強磁性粉末の製造方法の一例を示す。第一鉄塩とアルカリを混合した水性懸濁液に、酸化性気体を吹き込むことによって得られるオキシ水酸化鉄を出発原料とする例を挙げることができる。このオキシ水酸化鉄の種類としては、 $\alpha\text{-FeOOH}$ が好ましく、その製法としては、第一鉄塩を水酸化アルカリで中和して $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の水性懸濁液とし、この懸濁液に酸化性ガスを吹き込んで針状の $\alpha\text{-FeOOH}$ とする第一の製法があ

る。一方、第一鉄塩を炭酸アルカリで中和して FeCO_3 の水性懸濁液とし、この懸濁液に酸化性気体を吹き込んで紡錘状の $\alpha\text{-FeOOH}$ とする第二の製法がある。このようなオキシ水酸化鉄は第一鉄塩水溶液とアルカリ水溶液とを反応させて水酸化第一鉄を含有する水溶液を得て、これを空気酸化等により酸化して得られたものであることが好ましい。この際、第一鉄塩水溶液に Ni 塩や、 Ca 塩、 Ba 塩、 Sr 塩等のアルカリ土類元素の塩、 Cr 塩、 Zn 塩などを共存させても良く、このような塩を適宜選択して用いることによって粒子形状（軸比）などを調製することができる。

【0039】

第一鉄塩としては、塩化第一鉄、硫酸第一鉄等が好ましい。またアルカリとしては水酸化ナトリウム、アンモニア水、炭酸アンモニウム、炭酸ナトリウム等が好ましい。また、共存させることができる塩としては、塩化ニッケル、塩化カルシウム、塩化バリウム、塩化ストロンチウム、塩化クロム、塩化亜鉛等の塩化物が好ましい。次いで、鉄にコバルトを導入する場合は、イットリウムを導入する前に、硫酸コバルト、塩化コバルト等のコバルト化合物の水溶液を前記のオキシ水酸化鉄のスラリーに攪拌混合する。コバルトを含有するオキシ水酸化鉄のスラリーを調製した後、このスラリーにイットリウムの化合物を含有する水溶液を添加し、攪拌混合することによって導入することができる。

【0040】

本発明の強磁性粉末には、イットリウム以外にもネオジム、サマリウム、プラセオジム、ランタン等を導入することができる。これらは、塩化イットリウム、塩化ネオジム、塩化サマリウム、塩化プラセオジム、塩化ランタン等の塩化物、硝酸ネオジム、硝酸ガドリニウム等の硝酸塩などを用いて導入することができ、これらは、二種以上を併用しても良い。強磁性粉末の形状に特に制限はないが、通常は針状、粒状、サイコロ状、米粒状および板状のものなどが使用される。とくに針状の強磁性粉末を使用することが好ましい。

【0041】

上記の樹脂成分および強磁性粉末を、通常磁性塗料の調製の際に使用されているメチルエチルケトン、ジオキサン、シクロヘキサノン、酢酸エチル等の溶剤と

共に混練分散して磁性塗料とする。混練分散は通常の方法に従って行うことができる。なお、磁性塗料中には、上記成分以外に、 α - Al_2O_3 、 Cr_2O_3 等の研磨材、カーボンブラック等の帯電防止剤、脂肪酸、脂肪酸エステル、シリコンオイル等の潤滑剤、分散材など通常使用されている添加剤あるいは充填剤を含むものであってもよい。

【0042】

原子間力顕微鏡 (AFM) で測定される高さで $10 \sim 20 \text{ nm}$ の磁性層表面微小突起は $5 \sim 1000 \text{ 個}/\mu\text{m}^2$ 、好ましくは $5 \sim 200 \text{ 個}/\mu\text{m}^2$ 、さらに好ましくは $5 \sim 100 \text{ 個}/\mu\text{m}^2$ である。5 個よりも少ないと走行時の摩擦係数が高くなり耐久性が低下し、 1000 個 よりも多いと電磁変換特性が低下する。

【0043】

磁性層厚みは $0.05 \sim 1.0 \mu\text{m}$ が好ましい。 $0.05 \mu\text{m}$ より薄くすると塗布厚みむらが発生しやすく、磁性層がない部分ができることがある。また、 $1.0 \mu\text{m}$ よりも厚いと本願の効果が小さくなり耐久性が不足する。

【0044】

(4) 下層

次に、本発明の下層（磁性層又は非磁性層）について説明する。

本発明の下層が非磁性層である場合、下層に含まれる非磁性粉末は、金属酸化物、金属炭酸塩、金属硫酸塩、金属窒化物、金属炭化物、金属硫化物等の無機質化合物から選択することができる。

無機化合物としては、例えば α 化率 $90 \sim 100\%$ の α -アルミナ、 β -アルミナ、 γ -アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、 α -酸化鉄、コランダム、窒化珪素、チタンカーバイト、酸化チタン、二酸化珪素、酸化錫、酸化マグネシウム、酸化タンゲステン、酸化ジルコニウム、窒化ホウ素、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二硫化モリブデンなどを単独または組合せて使用することができる。特に好ましいものは、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、硫酸バリウムであり、更に好ましいものは二酸化チタンである。

【0045】

これら非磁性粉末の平均粒径は $0.005 \sim 2 \mu\text{m}$ が好ましいが、必要に応じて平均粒径の異なる非磁性粉末を組み合わせたり、単独の非磁性粉末でも粒径分布を広くして同様の効果をもたせることもできる。とりわけ好ましくは、非磁性粉末の平均粒径は $0.01 \mu\text{m} \sim 0.2 \mu\text{m}$ である。

非磁性粉末のpHは6～9の間が特に好ましい。

非磁性粉末の比表面積は $1 \sim 100 \text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $5 \sim 50 \text{m}^2/\text{g}$ 、更に好ましくは $7 \sim 40 \text{m}^2/\text{g}$ である。

非磁性粉末の結晶子サイズは $0.01 \mu\text{m} \sim 2 \mu\text{m}$ が好ましい。

DBPを用いた吸油量は $5 \sim 100 \text{ml}/100 \text{g}$ 、好ましくは $10 \sim 80 \text{ml}/100 \text{g}$ 、更に好ましくは $20 \sim 60 \text{ml}/100 \text{g}$ であることが適当である。

比重は1～12、好ましくは3～6である。

形状は針状、球状、多面体状、板状のいずれでも良い。

【0046】

これらの非磁性粉末の表面には、表面処理によって Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 Sb_2O_3 、 ZnO が存在することが好ましい。特に分散性に好ましいものは、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 であり、更に好ましいものは、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 である。これらは組み合わせて使用しても良いし、単独で用いることもできる。また、目的に応じて共沈させた表面処理層を用いても良いし、先ずアルミナで処理した後にその表層をシリカで処理する方法、またはその逆の方法を採ることもできる。また、表面処理層は目的に応じて多孔質層にしても構わないが、均質で密である方が一般には好ましい。

【0047】

下層にカーボンブラックを混合させて公知の効果であるRsを下げることもできるとともに、所望のマイクロビッカース硬度を得る事ができる。このためにはゴム用ファーンズブラック、ゴム用サーマルブラック、カラー用カーボンブラック、アセチレンブラック等を用いることができる。カーボンブラックの比表面積は $100 \sim 500 \text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $150 \sim 400 \text{m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量は $20 \sim 400 \text{ml}/100 \text{g}$ 、好ましくは $30 \sim 200 \text{ml}/100 \text{g}$ であるこ

とが適当である。カーボンブラックの平均粒径は5～80 nm (m μ)、好ましくは10～50 nm (m μ)、更に好ましくは10～40 nm (m μ)であることが適当である。カーボンブラックのpHは2～10、含水率は0.1～10%、タップ密度は0.1～1 g/mlが好ましい。本発明に用いられるカーボンブラックの具体的な例としては、キャボット社製BLACKPEARLS 2000、1300、1000、900、800、880、700、VULCAN XC-72、三菱化成工業社製#3050B、3150B、3250B、#3750B、#3950B、#950、#650B、#970B、#850B、MA-600、コロンビアカーボン社製CONDUCTEX SC、RAVEN 8800、8000、7000、5750、5250、3500、2100、2000、1800、1500、1255、1250、アクゾー社製ケッチェンブラックEC等が挙げられる。

【0048】

本発明の下層が磁性層である場合、磁性粉末としては、 γ -Fe₂O₃、Co変性 γ -Fe₂O₃、 α -Feを主成分とする合金、CrO₂等を用いることができる。特に、Co変性 γ -Fe₂O₃が好ましい。本発明の下層に用いられる強磁性粉末は、上層磁性層に用いられる強磁性粉末と同様な組成、性能を有することが好ましい。ただし、目的に応じて、上下層で性能を変化させることは公知の通りである。例えば、長波長記録特性を向上させるためには、下層磁性層のH_cは上層磁性層のそれより低く設定することが望ましく、また、下層磁性層のB_rを上層磁性層のそれより高くする事が有効である。それ以外にも、公知の重層構成を採る事による利点を付与させることができる。

【0049】

下層磁性層または下層非磁性層の結合剤、潤滑剤、分散剤、添加剤、溶剤、分散方法その他は磁性層のそれが適用できる。特に、結合剤量、種類、添加剤、分散剤の添加量、種類に関しては磁性層に関する公知技術が適用できる。

以上の材料により調製した磁性塗料又は非磁性塗料を非磁性支持体上に塗布して下層を形成する。

【0050】

(5) 非磁性支持体

本発明に用いることのできる非磁性支持体としては二軸延伸を行ったポリエチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、芳香族ポリアミド、ポリベンズオキシダゾール等の公知のものが使用できる。好ましくはポリエチレンナフタレート、芳香族ポリアミドが挙げられる。これらの非磁性支持体はあらかじめコロナ放電、プラズマ処理、易接着処理、熱処理等を行っても良い。また本発明に用いることのできる非磁性支持体は、中心線平均表面粗さがカットオフ値 0.25 mm において 0.1 ~ 20 nm、好ましくは 1 ~ 10 nm の範囲という優れた平滑性を有する表面であることが好ましい。また、これらの非磁性支持体は中心線平均表面粗さが小さいだけでなく、1 μ 以上の粗大突起がないことが好ましい。

【0051】

(6) 層構成

本発明磁気記録媒体は、非磁性支持体上に下層（非磁性層又は磁性層）及び少なくとも一層の磁性層を有する重層構成である。最上層磁性層と少なくともそれに隣接する上層磁性層とを同時重層塗布することにより、最上層磁性層に含まれる本発明の結合剤がマイグレーション等により上層磁性層に拡散し、実質的に最上層磁性層以外の上層磁性層にも本発明の結合剤が含まれることになる。この効果は、特に上層磁性層として薄層磁性層を用いた場合に顕著である。

上層磁性層が単層の場合、その厚さは 0.05 ~ 1.0 μ m、好ましくは 0.05 ~ 0.5 μ m であることが適当である。最上層磁性層の厚さが上記範囲内であると、平滑性及び力学強度の高い磁性層を得ることができる。

また、上層磁性層が複数の磁性層からなる場合、最上層に位置する磁性層の厚さは 0.05 ~ 1.0 μ m、好ましくは 0.05 ~ 0.5 μ m であることが適当であり、上層磁性層全体の厚さは 1.0 ~ 2.5 μ m、好ましくは 1.0 ~ 1.5 μ m であることが適当である。磁性層の層構成が前記範囲であることにより、平滑性及び力学強度の高い磁性層を得ることができる。

【0052】

本発明の磁気記録媒体の製造方法は例えば、走行下にある非磁性支持体の表面

に下層用の塗布液を塗布した後に、あるいは同時に磁性塗料を塗布し、磁性層の乾燥後の層厚が上記好ましい磁性層厚になるように塗布し、下層の乾燥後の厚さが $1.0 \sim 2.0 \mu\text{m}$ となるように、より好ましくは $1.0 \sim 1.5 \mu\text{m}$ となるように塗布することが適当である。

【0053】

上記磁性塗料を塗布する塗布機としては、エアードクターコート、ブレードコート、ロッドコート、押出しコート、エアナイフコート、スクイズコート、含浸コート、リバースロールコート、トランスファーロールコート、グラビヤコート、キスコート、キャストコート、スプレイコート、スピンコート等が利用できる。これらについては例えば株式会社総合技術センター発行の「最新コーティング技術」（昭和58年5月31日）を参考にすることができる。

【0054】

本発明の磁気記録媒体を塗布する装置、方法の例として以下のものを提案できる。

(1) 磁性塗料の塗布で一般的に適用されるグラビア、ロール、ブレード、エクストルージョン等の塗布装置により、まず下層を塗布し、下層が未乾燥の状態のうちに特公平1-46186号公報、特開昭60-238179号公報、特開平2-265672号公報等の開示されているような支持体加圧型エクストルージョン塗布装置により、上層を塗布する。

(2) 特開昭63-88080号公報、特開平2-17971号公報、特開平2-265672号公報の開示されているような塗布液通液スリットを2個有する一つの塗布ヘッドにより上下層をほぼ同時に塗布する。

(3) 特開平2-174965号公報の開示されているようなバックアップロール付きのエクストルージョン塗布装置により、上下層をほぼ同時に塗布する。

【0055】

本発明で用いる非磁性支持体の磁性塗料が塗布されていない面にバック層（バックリング層）が設けられていてもよい。通常バック層は、非磁性支持体の磁性塗料が塗布されていない面に、研磨材、帯電防止剤などの粒状成分と結合剤とを有機溶剤に分散したバック層形成塗料を塗布して設けられた層である。なお、非磁

性支持体の磁性塗料及びバックコート層形成塗料の塗布面に接着剤層が設けられていてもよい。塗布された磁性塗料の塗布層は、磁性塗料の塗布層中に含まれる強磁性粉末を磁場配向処理を施した後に乾燥される。

【0056】

このようにして乾燥された後、塗布層に表面平滑化処理を施すことが好ましい。表面平滑化処理には、たとえばスーパーカレンダーロールなどが利用される。表面平滑化処理を行うことにより、乾燥時の溶剤の除去によって生じた空孔が消滅し磁性層中の強磁性粉末の充填率が向上するので、電磁変換特性の高い磁気記録媒体を得ることができる。カレンダー処理ロールとしてはエポキシ、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド等の耐熱性プラスチックロールを使用する。また金属ロールで処理することもできる。好ましくは金属ロールで処理することが適当である。

【0057】

本発明の磁気記録媒体は、磁性層の表面の中心線平均粗さが、カットオフ値 0.25 mm において 0.1 ~ 4 nm、好ましくは 1 ~ 3 nm の範囲という極めて優れた平滑性を有する表面であることが好ましい。その方法として、例えば上述したように特定の強磁性粉末と結合剤を選んで形成した磁性層を上記カレンダー処理を施すことにより行われる。得られた磁気記録媒体は、裁断機などを使用して所望の大きさに裁断して使用することができる。

【0058】

【実施例】

[ポリウレタン樹脂溶液合成例]

表 1 に示した含量のポリエステルポリオール、ジオール成分を還流式冷却器、攪拌機を具備し、予め窒素置換した容器にシクロヘキサノン 30 % 溶液に窒素気流下 60 °C で溶解した。次いで触媒として、ジブチルスズジラウレート 60 ppm を加え更に 15 分間溶解した。更に表 1 に示した量のジイソシアネート化合物を加え 90 °C にて 6 時間加熱反応し、ポリウレタン樹脂溶液 A ~ H を得た。

得られたポリウレタンの M_w 、 T_g を表 1 に示す。

M_w は THF 溶媒を用いて GPC により標準ポリスチレン換算で測定した。

T_g (ガラス転移温度) は動的粘弾性測定装置を用い 110 Hz、2℃/min 昇温で測定し、損失弾性率 (E'') のピーク温度より求めた。

【0059】

【表 1】

ポリウレタン合成例

モル%

	ポリエステル ポリオール	鎖延長剤		ジイソシアネート		M _w	T _g (℃)
			化合物E	MDI			
ポリウレタンA	15	化合物A	35	2	48	51000	100
ポリウレタンB	10	化合物B	40	2	48	48000	120
ポリウレタンC	10	化合物A	40	2	48	62000	140
ポリウレタンD	5	化合物A	45	2	48	45000	200
ポリウレタンE	—	化合物C	48	2	48	53000	130
ポリウレタンF	—	化合物D	48	2	48	47000	145
ポリウレタンG	20	化合物A	30	2	48	55000	90
ポリウレタンH	—	化合物A	50	2	48	56000	220

ポリエステルポリオール: イソフタル酸/2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール=2/3モル比 共重合体

(数平均分子量570)

化合物A: 水素化ビスフェノールA

化合物B: ビスフェノールAのプロピレンオキシド2モル付加物(分子量372)

化合物C: 2-エチル-2-ブチル-1, 3-プロパンジオール

化合物D: 2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール

化合物E: Naスルホイソフタル酸エチレンオキシド付加物(分子量356)

MDI: ジフェニルメタンジイソシアネート

【0060】

(実施例 1) 実施例中の「部」の表示は「重量部」を示す

上層用磁性層塗布液の調整

強磁性合金粉末 (組成: Fe 89 at m%、Co 5 at m%、Y 6 at m% Hc 2000 Oe、結晶子サイズ 15 nm、BET比表面積 59 m²/

g, 長軸径 $0.12\ \mu\text{m}$, 針状比 7, $\sigma_s 150\ \text{emu/g}$) 100部をオープンニーダーで10分間粉碎し、次いで表2に示した結合剤を10部(固形分)に加え、更にシクロヘキサノン30部を加えて60分間混練した。

次いで

研磨剤 (Al_2O_3 粒子サイズ $0.3\ \mu\text{m}$) 2部

カーボンブラック (粒子サイズ $40\ \mu\text{m}$) 2部

メチルエチルケトン/トルエン = 1/1 200部

を加えてサンドミルで120分間分散した。これに

ポリイソシアネート (日本ポリウレタン製 コロネート3041) 5部(固形分)

ブチルステアレート 2部

ステアリン酸 1部

メチルエチルケトン 50部

を加え、さらに20分間攪拌混合したあと、 $1\ \mu\text{m}$ の平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、上層用磁性塗料を調製した。

【0061】

下層用非磁性塗布液の調整

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (平均粒径 $0.15\ \mu\text{m}$, $\text{S}_{\text{BET}} 52\ \text{m}^2/\text{g}$, 表面処理 Al_2O_3 、 SiO_2 , pH 6.5~8.0) 100部をオープンニーダーで10分間粉碎し、次いで表2に示した結合剤18部(固形分)を加え、更にシクロヘキサノンを30部を加えて60分間混練した。

次いで

メチルエチルケトン/シクロヘキサノン = 6/4 200部

を加えてサンドミルで120分間分散した。これに

ブチルステアレート 2部

ステアリン酸 1部

メチルエチルケトン 50部

を加え、さらに20分間攪拌混合したあと、 $1\ \mu\text{m}$ の平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、下層用塗料を調製した。

【0062】

次いで表2に示した放射線硬化化合物を30重量%溶液（MEK溶液）に調整したものを乾燥後の厚さが $0.5\mu\text{m}$ になるようにコイルバーを用いて厚さ $7\mu\text{m}$ 、中心平均表面粗さ $Ra6.2\text{nm}$ のポリエチレンテレフタレート支持体の表面に塗布したのち乾燥させ、塗膜表面に加速電圧 150KV の電子線を吸収線量が 1Mrad になるように照射し硬化させた。

その後、放射線硬化層の上に非磁性塗料を、さらにその上に磁性塗料を乾燥後の厚みがそれぞれ $1.5\mu\text{m}$ 、 $0.1\mu\text{m}$ になるように、リバーロールを用いて同時重層塗布した。磁性塗料が未乾燥の状態で 5000 ガウスのCo磁石と 4000 ガウスのソレノイド磁石で磁場配向を行ない、溶剤を乾燥したものを金属ロールー金属ロールー金属ロールー金属ロールー金属ロールー金属ロールー金属ロールの組み合わせによるカレンダー処理を（速度 $100\text{m}/\text{min}$ 、線圧 $300\text{kg}/\text{cm}$ 、温度 90°C ）で行なった後 3.8mm 幅にスリットし、磁気テープを作成した。

【0063】

（実施例2～8及び比較例1～4）

表2に示した放射線硬化型化合物、下層用結合剤、上層用結合剤を用いた以外は実施例1と同様の方法で作成した。

【0064】

測定方法

（1）結合剤のガラス転移温度

エーアンドディ社製の動的粘弾性測定装置レオバイロンを用いて周波数 110Hz 、昇温速度 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ で測定し、損失弾性率のピーク温度から求めた。

（2）微小突起数

Digital Instrument社製NanoscopeIII（AFM：原子間力顕微鏡）を用い、稜角 70° の四角錐のSiN探針を使って $10\mu\text{m}$ 平方（ $100\mu\text{m}^2$ ）中の微小突起高さ 20nm まで 5nm ごとに突起数を測定した。

（3）電磁変換特性

DDS4ドライブにて 4.7MHz の単一周波数信号を最適記録電流で記録し

、その再生出力を測定した。比較例 1 の再生出力を 0 dB とした相対値で示した。

【0065】

(4) 繰り返し走行性

50℃20%RH環境下で磁性層面をDDS4ドライブに使用されているガイドポールに接触させて荷重20g をかけ、8mm/secで繰り返し800パスまで行ったのちの磁性層表面を微分干渉光学顕微鏡で観察し、以下のランクで評価した。

優秀：キズが全くみられない。

良好：キズが見られるが、キズのない部分の方が多い。

不良：キズのない部分よりもキズがある部分の方が多い。

(5) ドロップアウト(D.O)増加

50℃20%RH環境下でDDS4ドライブを用いて10分長テープを繰り返し100回走行させる前後でドロップアウトカウンターで1分間測定し、5sec以上初期出力に対して-5dB低下したものをドロップアウトとし、繰り返し走行前後でその個数の増加数を調べた。

表2に測定結果を示す。

表3に結合剤の種類とガラス転移温度の測定結果を示す。

【0066】

【表 2】

	放射線硬化型 化合物	下層 結合剤	磁性層 結合剤	磁性層微小 突起数(個)	電磁変換 特性(dB)	繰り返し 走行性	D.O 増加(個)
実施例1	化合物A	結合剤A	結合剤A	5	2.1	優秀	10
実施例2	化合物B	〃	〃	10	1.8	優秀	12
実施例3	化合物C	〃	〃	10	1.7	優秀	12
実施例4	化合物D	〃	〃	15	1.2	優秀	10
実施例5	化合物A	結合剤B	結合剤B	50	0.9	優秀	15
実施例6	〃	結合剤C	結合剤C	40	0.5	優秀	15
実施例7	〃	結合剤D	結合剤D	850	0.5	優秀	35
実施例8	〃	結合剤E	結合剤E	35	1.1	優秀	40
実施例9	〃	結合剤F	結合剤F	65	1	優秀	45
実施例10	〃	結合剤I	結合剤I	120	0.8	優秀	45
実施例11	〃	結合剤J	結合剤J	134	0.8	優秀	53
実施例12	〃	結合剤G	結合剤A	850	0.5	優秀	20
比較例1	塗設せず	結合剤A	結合剤A	1600	0	不良	130
比較例2	化合物A	結合剤G	結合剤G	1200	0	良好	85
比較例3	〃	結合剤H	結合剤H	1400	-0.1	良好	75
比較例4	〃	結合剤K	結合剤K	1200	0	良好	210

化合物A:トリプロピレングリコールジアクリレート(25℃の粘度 10mPa・s)

化合物B:トリシクロデカンジメタノールジアクリレート(25℃の粘度 150mPa・s)

化合物C:5-エチル-2-(2-ヒドロキシ-1, 1'-ジメチルエチル)-5-(ヒドロキシメチル)-1, 3-ジオキサ
ンジアクリレート(25℃の粘度 300mPa・s)

化合物D:ビスフェノールAエチレンオキサイド4モル付加物ジアクリレート(25℃の粘度 800mPa・s)

【0067】

【表 3】

結合剤		T _g (°C)
A	ポリウレタン樹脂A	100
B	ポリウレタン樹脂B	120
C	ポリウレタン樹脂C	140
D	ポリウレタン樹脂D	200
E	ポリウレタン樹脂E	130
F	ポリウレタン樹脂F	145
G	ポリウレタン樹脂G	90
H	ポリウレタン樹脂H	220
I	SO ₃ Na含有セルロースアセートプロピオネート樹脂(Mw7万、SO ₃ Na 6×10 ⁻⁵ eq/g)	150
J	SO ₃ Na含有セルロースアセートブチレート樹脂(Mw10万、SO ₃ Na 6×10 ⁻⁵ eq/g)	130
K	塩ビ共重合体(日本ゼオン製MR110 Mw6万)	80

【0068】

【発明の効果】

本発明の磁気記録媒体によれば、塗膜表面の微小突起を減らすことができたので電磁変換特性が向上した。また、繰り返し走行での塗膜のダメージや繰り返し走行によるドロップアウト増加が減少した。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 走行耐久性、塗膜平滑性、電磁変換特性および長期保存性に優れた磁気記録媒体を提供すること。

【解決手段】 非磁性支持体上に、放射線硬化型化合物を塗設し放射線照射により硬化させた放射線硬化層、非磁性粉末および／または磁性粉末と結合剤とを含む下層、及び強磁性微粉末と結合剤を分散した少なくとも一層の磁性層をこの順に設けた磁気記録媒体において、少なくとも磁性層の結合剤としてガラス転移温度が $100 \sim 200^{\circ}\text{C}$ の結合剤を含み、原子間力顕微鏡 (AFM) で測定される高さで $10 \sim 20 \text{ nm}$ の磁性層表面微小突起が $5 \sim 1000$ 個 / $100 \mu\text{m}^2$ であることを特徴とする磁気記録媒体。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 5 1 1 2 3
受付番号	5 0 2 0 1 8 2 9 2 9 1
書類名	特許願
担当官	第八担当上席 0 0 9 7
作成日	平成 1 4 年 1 2 月 2 0 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成14年12月 3日

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 5 1 1 2 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日
[変更理由]

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日
新規登録

住 所
氏 名

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地
富士写真フイルム株式会社